



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 616 998 A1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer : **94810158.9**

⑤ Int. Cl.⁶ : **C07C 57/04, C07C 51/43,
B01D 9/00**

⑳ Anmeldetag : **14.03.94**

③① Priorität : **26.03.93 CH 922/93**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
28.09.94 Patentblatt 94/39

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder : **Sulzer Chemtech AG**
Hegifeldstrasse 10, Postfach 65
CH-8404 Winterthur (CH)

⑦② Erfinder : **Saxer, Kurt**
Alvierstrasse 10
CH-9470 Buchs (CH)
Erfinder : **Stadler, Ralph**
Erlengrund 3
CH-9470 Buchs (CH)

⑦④ Vertreter : **Riederer, Conrad A., Dr.**
Bahnhofstrasse 10
CH-7310 Bad Ragaz (CH)

⑤④ **Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Acrylsäure und Acrylsäure gereinigt durch dieses Verfahren.**

⑤⑦ Verunreinigte Acrylsäure wird mittels fraktionierter statischer und dynamischer Kristallisation gereinigt. Dadurch lässt sich die Ausbeute an Acrylsäure wesentlich erhöhen, und der Anteil der zu entsorgenden Rückstandsmenge reduziert sich.

EP 0 616 998 A1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reinigung von Acrylsäure mittels fraktionierter Kristallisation.

Acrylsäure ist ein wichtiger Ausgangsstoff in der Kunststoffindustrie für Textilfasern, Oberflächenbeschichtungen, Adhäsive etc. Die jährlichen Produktionsmengen von Acrylsäure und Acrylsäureestern betragen jeweils mehrere hunderttausend Tonnen.

Von den verschiedenen, bekannten Herstellungsverfahren (Acrylnitril-Hydrolyse, katalytische Umsetzung von Acetylen mit Kohlenmonoxid und Wasser etc.) hat sich in jüngerer Zeit die einstufige und die zweistufige, heterogen-katalytische, Oxidation von Propen zu Acrylsäure via Acrolein durchgesetzt. Dank den differenzierten Reaktionsbedingungen und durch den Einsatz verschiedener Katalysatoren liefert die zweistufige Oxidation eine bessere Ausbeute als die einstufige. Diese beträgt bei der zweistufigen Oxidation etwas über 90%. Im Gegensatz dazu wird bei der einstufigen Oxidation lediglich eine Ausbeute von ungefähr 60% erzielt.

Die katalytische Oxidation von Propen zu Acrylsäure findet bei Temperaturen zwischen 200 und 300 Grad Celsius in der Gasphase statt. Die Acrylsäure wird anschliessend etwas abgekühlt und in einem Lösungsmittel, z.B. in Wasser oder in einem hochsiedenden Ester, aufgenommen. Die nachfolgende Reinigung, z.B. mittels Destillation, liefert dann Acrylsäure mit einem Reinheitsgrad von etwa 99%. Reine Acrylsäure schmilzt bei 13.5 Grad Celsius und siedet bei 141.6 Grad Celsius unter Normaldruck (760 Torr).

Da verschiedene Verunreinigungen, wie z.B. Acrolein, Propionsäure etc., destillativ nicht vollständig entfernt werden können und die Acrylsäure ausserdem bei der Destillation gerne polymerisiert, wurden in der jüngeren Zeit zur Reinigung von Acrylsäure andere Reinigungsmethoden, z.B. die fraktionierte Kristallisation, vorgeschlagen. Limitierend für die Anwendung der fraktionierten Kristallisation für die Reinigung von in wässriger Lösung vorliegender Acrylsäure ist jedoch, dass Acrylsäure mit Wasser ein Eutektikum bildet, welches bei 63% Volumengehalt Acrylsäure liegt. In der EP-0 002 612 wird deshalb vorgeschlagen, der wässrigen Lösung Salze zuzusetzen, um das Eutektikum aufzubrechen.

Die DE-OS-26 06 364 offenbart ein Verfahren zur Reinigung von Verbindungen mit einem Schmelzpunkt zwischen -50 bis +200°C mittels fraktionierter Kristallisation. Bei diesem Verfahren werden die Verbindungen in turbulenter Strömung durch eine stets gefüllte Kristallisationszone geschickt und so lange auf Kristallisationstemperatur belassen, bis eine Ausfrierrate von 70 bis 98% erreicht ist. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die Trenneffizienz nachlässt, sobald der gewichtsmässige Verunreinigungsanteil ungefähr 20 bis 30% beträgt. Bei dieser Reinigungsmethode fällt daher eine grosse Rückstandsmenge an, die entsorgt oder anderweitig aufgearbeitet werden muss.

Bei der fraktionierten Kristallisation kann zwischen der statischen und der dynamischen Kristallisation unterschieden werden. Bei der dynamischen Kristallisation vom Typ Fallfilm oder volldurchströmtes Rohr wachsen die Kristalle an einer gekühlten Wand, entlang welcher eine Lösung oder eine Schmelze des Produktgemisches geleitet wird. Die Kristallisationswärme wird durch die entstehende Kristallschicht abgeführt, welche von aussen gekühlt wird. Dadurch ergibt sich eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit.

Bei den dynamischen Kristallisationsverfahren lässt die Trenneffizienz bei der Reinigung von Acrylsäure in Bereichen um die 70 - 80 Gewichtsprozent Produktgehalt nach. Der Grund dafür ist, dass die Acrylsäure bei einem Verunreinigungsanteil zwischen 20 und 30% in ungünstigen, z.B. dendritischen, Kristallformen auskristallisiert und die Kristallschichten schwammartig und weich sind. Diese Kristallschichten weisen im Verhältnis zum Volumen eine grosse Oberfläche auf, was grosse Benetzungsflächen und dadurch zusätzlich grossen Flüssigkeitsrückhalt bedeutet. Es fallen also bei der Reinigung mittels dynamischer Kristallisation relativ grosse Rückstandsmengen an. Diese Rückstände müssen den heutigen, strengen Umweltvorschriften entsprechend entsorgt werden. Eine Aufarbeitung der Rückstandsmengen ist meist wegen den darin vorkommenden, verschiedenen Verbindungen unwirtschaftlich.

Bei der statischen Kristallisation wird die zu reinigende Verbindung an in einen Behälter ragenden Kühlflächen auskristallisiert. Die fraktionierte, statische Kristallisation hat gegenüber der Fallfilmkristallisation den Nachteil, dass zur Erzielung einer gleich grossen Kapazität der statische Kristallisor grösser ausgelegt werden muss als ein entsprechender dynamischer Kristallisor, weil der Kristallisationsvorgang langsamer abläuft. Dementsprechend ist der Einsatz von statischer Kristallisation zur Reinigung von Acrylsäure im gross-technischen Massstab nicht wirtschaftlich. Da ausserdem bekannterweise, wie schon oben erwähnt, die Kristallschichten umso schlechter, d.h. weicher und schwammartiger, werden, je höher der Verunreinigungsanteil ist, wurde der Einsatz von statischer Kristallisation zur Reinigung von Acrylsäure bisher nicht in Betracht gezogen. Bei der fraktionierten Suspensionskristallisation wird die Lösung resp. Schmelze bis unter die Sättigungstemperatur abgekühlt, sodass die Bildung von Kristallen initiiert wird. Die treibende Kraft der Kristallisation ist die Höhe der Übersättigung der Lösung. Die anfallende Kristallisationswärme wird dabei durch die flüssige Phase abgeführt. Nachteilig bei der Suspensionskristallisation ist die gegenüber den vorgenannten Verfahren längere Kristallisationszeit, wodurch die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens gemindert wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes, umweltverträglicheres und kostengünstige-

res Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, welches die eingangs erwähnten Nachteile mindestens teilweise vermeidet und insbesondere die zu entsorgende Rückstandsmenge reduziert und die Ausbeute an reiner Acrylsäure erhöht.

Erfindungsgemäss wird dies durch ein Verfahren erreicht, bei welchem Acrylsäure durch eine Kombination von statischer und dynamischer Kristallisation in mehreren Stufen gereinigt wird, wobei der Rückstand der dynamischen Kristallisation durch die statische Kristallisation weiter gereinigt wird und die dabei gewonnene Acrylsäure wieder der dynamischen Kristallisation zugeführt wird. Ueberraschenderweise wurde nämlich gefunden, dass bei der statischen Kristallisation bei entsprechender Prozessführung Kristallschichten erzeugt werden können, die auch bei einem hohen Verunreinigungsanteil von bis zu etwa 50 Gewichtsprozent genügend stabil ausgebildet werden, in einem Bereich also, in welchem die dynamische Kristallisation nicht mehr effizient arbeitet. Dadurch, dass die Kristallschichten wider Erwarten an den Kühlflächen des statischen Kristallisators haften bleiben, kann eine gute Trenneffizienz bei diesem hohen Verunreinigungsanteil erreicht werden. Somit kann zusätzlich Acrylsäure aus dem sonst zu entsorgenden oder mittels anderer Methoden aufzuarbeitenden Rückstand gewonnen werden. Die Rückstandsmengen des Reinigungsprozesses können somit deutlich vermindert werden.

Die Acrylsäure mit einem gewichtsmässigen Verunreinigungsanteil bis 20%, vorzugsweise bis etwa 10%, wird vorteilhaft einer Stufe der dynamischen Kristallisation zugeführt und in zwei oder mehreren Stufen mittels Kristallisations-/Schmelzyklen im dynamischen Kristallisator gereinigt. Das Kristallisat der höchsten Stufe des dynamischen Kristallisators kann den Reinigungsprozess verlassen. In der untersten Stufe der dynamischen Kristallisation können die Verunreinigungen im Rückstand bis auf etwa 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise auf 10% bis 25%, angereichert werden, wobei dieser Rückstand als Vorlage für die statische Kristallisation dient, in welcher der Rückstand in wenigstens einer Stufe gereinigt wird. Die Verunreinigungen im Rückstand, welcher den Reinigungsprozess verlässt, können dadurch bis auf ungefähr 50 Gewichtsprozent angereichert werden. Das mittels der statischen Kristallisation gewonnene Kristallisat der höchsten Stufe kann sodann wieder der dynamischen Kristallisation zugeführt werden. Dies ist ein rationelles und wirtschaftliches Verfahren. Von Bedeutung für das gute Funktionieren dieses Verfahrens ist jedoch, dass die Zusammensetzung der Vorlage für den statischen Kristallisator optimal ist. Es hat sich nämlich gezeigt, dass nicht nur der Verunreinigungsanteil von Bedeutung ist, sondern auch die qualitative Zusammensetzung der Vorlage. Es wurde gefunden, dass, wenn z.B. lineare, gesättigte Carbonsäuren wie Essigsäure und Propionsäure den Hauptanteil der Verunreinigungen ausmachen, die Kristallschichten schon bei einem niedrigen Verunreinigungsanteil weich und schwammig werden können. Wird der Verunreinigungsanteil in der niedrigsten Stufe der dynamischen Kristallisation auf 20-30% Gewichtsanteil aufkonzentriert, so liefert die statische Kristallisation keine befriedigenden Resultate mehr, weil die Haftung der Kristallschichten an den Kühlflächen nicht mehr ausreichend ist. Die dynamische Kristallisation muss deshalb, je nach der qualitativen Zusammensetzung der Verunreinigungen, beim Erreichen eines bestimmten Verunreinigungsanteils abgebrochen werden, obwohl noch mehr Acrylsäure aus dem Rückstand mittels dynamischer Kristallisation gewonnen werden könnte. Dadurch kann erreicht werden, dass sich eine erste stabile, gut haftende Kristallschicht mit günstigen Kristallformen an den Kühlflächen des statischen Kristallisators ausbildet. Diese bildet dann die Grundlage für die weiteren Kristallschichten.

Da nach dem Abschmelzen der Kristallschicht die Kühlflächen noch mit Schmelze befeuchtet sind, wird diese vorteilhaft ausgefroren, bevor der statische Kristallisator mit neuer, unreinerer Acrylsäure der nächstniedrigeren Stufe gefüllt wird. Durch diese Fahrweise kann wiederum eine gut haftende Kristallschicht gebildet werden, sodass eine weitere Stufe im statischen Kristallisator gefahren werden kann.

Das Verfahren hat ausserdem den Vorteil, dass auch Acrylsäure mit einem hohen, gewichtsmässigen Verunreinigungsanteil bis etwa 20% gereinigt werden kann. Ueblicherweise weist jedoch die heutzutage durch Oxidation von Propen hergestellte und anschliessend destillativ vorgereinigte Acrylsäure einen gewichtsmässigen Verunreinigungsanteil von weniger als 5% auf.

Zweckmässigerweise wird in der dynamischen Kristallisation der Rückstand und die partielle Schmelze einer bestimmten Stufe jeweils in einer niedrigeren Stufe der dynamischen Kristallisation einer folgenden Sequenz nochmals gereinigt. Die partielle Schmelze der niedrigsten Stufe der dynamischen Kristallisation wird vorteilhaft noch einmal in derselben Stufe gereinigt. Dies ist ein einfaches Verfahren, welches die Anreicherung der Verunreinigungen in der untersten Stufe bis auf etwa 30 Gewichtsprozent erlaubt.

Vorteilhaft laufen die statische und die dynamische Kristallisation gleichzeitig nebeneinander ab, d.h. während im statischen Kristallisator Chargen mit einem hohen Verunreinigungsanteil einem Kristallisations-/Schmelzyklus unterworfen werden, werden im dynamischen Kristallisator Chargen mit einem geringeren Verunreinigungsanteil gereinigt. Dies ist zeitsparend und wirtschaftlich.

Vorteilhaft wird die partielle Schmelze der höchsten Stufe der statischen Kristallisation in zwei Teile unterteilt. Der erste Teil kann in der nächstniedrigeren Stufe und der zweite Teil in der selben Stufe einer nach-

folgenden Sequenz gereinigt werden. Dadurch kann die Trenneffizienz der statischen Kristallisation erhöht werden, denn der zweite Teil der partiellen Schmelze ist meist bereits wesentlich reiner als der erste Teil.

Vorteilhaft wird in der statischen Kristallisation das Wärmeübertragungsmittel in der Kristallisationsphase während etwa einer Stunde bei der Starttemperatur von etwa 0 Grad bis -15 Grad belassen und dann während
 5 etwa 5 bis 6 Stunden auf die Endtemperatur von etwa -30 Grad bis -15 Grad abgekühlt. Dies ist zweckmässig, denn durch das Konstanthalten der Temperatur des Wärmeübertragungsmittels in der Startphase können sich günstige Kristallformen bilden, die einen geringeren Verunreinigungsanteil aufweisen und darüberhinaus genügend stabil sind, sodass ein Abblättern der Kristallschichten von den Kühlflächen nicht stattfindet.

In der höchsten Stufe der dynamischen Kristallisation wird vorteilhaft lediglich das Kristallisat aus der vorhergehenden Stufe eingesetzt. Dadurch wird eine hohe Reinigungswirkung erreicht.

Zweckmässigerweise erfolgt die Reinigung von Acrylsäure mittels statischer Kristallisation in zwei Stufen. Dadurch kann der Verunreinigungsanteil im Rückstand bis auf etwa 50 Gewichtsprozent angereichert werden.

Die partielle Schmelze der ersten Stufe der statischen Kristallisation wird zweckmässigerweise in derselben Stufe und das entsprechende Kristallisat in der zweiten Stufe einer nachfolgenden Sequenz nochmals gereinigt.
 15

Vorteilhaft wird die dynamische Kristallisation vom Typ Fallfilm oder vordurchströmtes Rohr eingesetzt. Diese beiden Methoden sind besonders effizient und schnell. Zur Erreichung eines Reinheitsgrades >99.9% wird die Acrylsäure vorteilhaft mittels dynamischer Kristallisation in 5 Stufen gereinigt. Zur Erreichung noch
 20 höherer Reinheitsanforderungen kann die Anzahl der Stufen entsprechend erhöht werden.

Zweckmässigerweise wird wenigstens einer weiteren Stufe der dynamischen Kristallisation kein neues Material zugesetzt. Dies kann dann geschehen, wenn z.B. ein relativ reines Einsatzprodukt eingesetzt wird. Dadurch kann ein Behälter eingespart werden, und die Anlagekosten reduzieren sich entsprechend.

Vorteilhaft erfolgt die Reinigung der Acrylsäure durch eine Kombination von Suspensionskristallisation und statischer Kristallisation, wobei der Rückstand der Suspensionskristallisation durch die statische Kristallisation weiter gereinigt wird und die dabei gewonnene Acrylsäure wieder der Suspensionskristallisation zugeführt wird. Zweckmässigerweise wird Acrylsäure mit einem gewichtsmässigen Verunreinigungsanteil bis 20%, vorzugsweise bis etwa 10% einer Stufe der Suspensionskristallisation zugeführt und die Acrylsäure in einer oder mehreren Stufen mittels Kristallisations-/Schmelzyklen gereinigt. Das Kristallisat der höchsten Stufe kann den Reinigungsprozess verlassen. In der untersten Stufe der Suspensionskristallisation werden die
 30 Verunreinigungen im Rückstand bis auf etwa 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise auf 10% bis 25% angereichert, wobei dieser Rückstand als Vorlage für die statische Kristallisation dient. Die Prozessführung der statischen Kristallisation kann dabei, wie bereits oben beschrieben, erfolgen.

Zweckmässigerweise wird im dynamischen Kristallisationsverfahren das Wärmeübertragungsmittel während der Kristallisationsphase je nach Reinheit der Schmelze von etwa +5 bis -5°C auf etwa -10 bis -25°C abgekühlt und während der Schmelzphase auf bis zu ungefähr 18°C erwärmt. Dies erlaubt eine effiziente Prozessführung. Des weiteren ist vorteilhaft, wenn nach dem Abschmelzen der an den Kühlflächen des statischen Kristallisators gebildeten Kristallschicht und Ablassen dieser Schmelze in einen Behälter der Kristallisator gekühlt und die an den Kühlflächen noch anhaftende Schmelze zu einer stabilen Kristallschicht auskristallisiert wird, bevor der Kristallisator mit einer neuen Charge gefüllt wird. Dadurch kann sich auf den Kühlflächen eine stabile Kristallschicht mit einer günstigen Kristallstruktur ausbilden. Das erwähnte Ausfrieren der an den Kühlflächen noch anhaftenden Schmelze kann ebenfalls im dynamischen Kristallisationsverfahren angewendet werden.

Das Verfahren und eine Vorrichtung sollen nun mit Bezug auf die Figuren beschrieben werden. Es zeigt:

- 45 Fig.1 eine Reinigungsvorrichtung mit einem statischen Kristallisator und einem dynamischen Kristallisator,
- Fig.2 eine Reinigungsvorrichtung mit einem statischen Kristallisator und einem Suspensionskristallisator,
- Fig.3 das Flussschema von zu reinigender Acrylsäure mit einem Reinheitsgrad von >99% während des Reinigungsprozesses,
- 50 Fig.4 Flussschema von zu reinigender Acrylsäure mit einem Reinheitsgrad von ca. 97.8% während des Reinigungsprozesses.

Fig.1 zeigt eine Reinigungsvorrichtung mit einem dynamischen Kristallisator K-1 und einem statischen Kristallisator K-2. Die Behälter T-1 bis T-5 dienen der Zwischenlagerung von Acrylsäure, welche nach einem Kristallisations-/Schmelzyklus entweder als Rückstand R, partielle Schmelze S oder Kristallisat C in einen entsprechenden Behälter transferiert wird. Der Inhalt der Behälter T-1 bis T-5 wird nach der Zwischenlagerung wiederum einer entsprechenden Reinigungsstufe der statischen Kristallisation oder der dynamischen Kristallisation einer folgenden Sequenz zugeführt. Der Behälter T-6 ist ein Bufferbehälter und nimmt die gereinigte Acrylsäure auf.
 55

Die Acrylsäure wird jeweils mittels einer Pumpe P-0 bis P-5 von den Behältern T-1 bis T-5 in die Kristallisatoren K-1 und K-2 gepumpt. Die Pumpe P-2 rezirkuliert die unten am Kristallisor K-1 austretende Schmelze während der Kristallisationsphase wieder zum Kopf des Kristallisators.

Der dynamische Kristallisor K-1 umfasst ein in einem Mantel untergebrachtes Rohrbündel, dessen Rohre mit einem Rieselfilm oder einer vollen Rohrströmung des zu reinigenden Einsatzproduktes F beschickbar sind. Aussen werden die Rohre des Rohrbündels mit einem Wärmeübertragungsmittel umspült, welches die bei der Kristallisation entstehende Wärme abführt. Die Temperatur des Wärmeübertragungsmittels befindet sich je nach Reinigungsstufe und Phase des Kristallisationsverfahrens in einem bestimmten Bereich unterhalb oder oberhalb des Erstarrungspunktes (Kristallisations- resp. Schmelzphase) der zu reinigenden Verbindung. Eine detaillierte Beschreibung eines dynamischen Kristallisators findet sich in der US- 3 621 664 an K. Saxer.

Der statische Kristallisor K-2 besteht aus einem Behälter mit einem Einlass und einem Auslass für das Einsatzprodukt F. In den Behälter tauchen Kühlflächen, die von einem Wärmeübertragungsmittel durchströmt werden können.

Fig. 2 zeigt schematisch eine Reinigungsvorrichtung mit einem Suspensionskristallisor K-3 und einem statischen Kristallisor K-2. Der Suspensionskristallisor K-3 besteht aus einem Behälter mit einem Eingang und einem Ausgang, welchem eine Vorrichtung V zum Abtrennen der Kristalle nachgeschaltet ist. Die Kristalle werden jeweils in den Behälter T-4 transferiert oder als Reinprodukt ausgeschieden, und die Mutterlauge kann je nach Stufe entweder in Behälter T-2 oder T-3 geleitet werden. Dem statischen Kristallisor K-2 können wie bei der Reinigungsvorrichtung gemäss Fig.1 zwei Behälter T-1 und T-2 zugeordnet sein. Je nach Verunreinigungsgehalt der eingesetzten Acrylsäure und gewünschter Reinheit kann die Vorrichtung in der Ausgestaltung zum obigen Beispiel differieren, z.B. indem diese mit einer grösseren oder kleineren Anzahl von Behältern ausgestattet ist.

Das Verfahren

Nachfolgend soll nun die Reinigung von Acrylsäure nach dem erfindungsgemässen Verfahren anhand des Flusschemas der Fig.3 beschrieben werden. Die nachfolgenden Prozentangaben beziehen sich dabei jeweils auf Gewichtsprozente. Zur Erzielung eines Reinheitsgrades von >99.9% und eines gewichtsmässigen Verunreinigungsanteiles von etwa 40-50% im anfallenden Rückstand erfolgt die Reinigung der Acrylsäure mittels eines statischen und eines dynamischen Kristallisators in sieben Stufen. Die einzelnen Stufen entsprechen jeweils unterschiedlichen Reinheitsgraden und sind mit den Ziffern 1 bis 7 bezeichnet. Es ist dabei zu beachten, dass die Stufennummern 1 bis 7 sich nicht auf einen bestimmten, physischen Teil der Kristallisatoren, sondern auf eine Operation in der Prozessfolge beziehen.

Mittels der Stufen 1 und 2, bei welchen die höchsten Konzentrationen an Verunreinigungen vorliegen, erfolgt die Reinigung durch die statische Kristallisation, währenddem in den folgenden Stufen die Reinigung durch die dynamische Kristallisation erfolgt. Die nachgestellten Ziffern 1,2,3,...bezeichnen den Rückstand R, die partielle Schmelze S und das Kristallisat C der jeweiligen Reinigungsstufen 1,2,3 etc. Je nach Reinheitsgrad des Einsatzproduktes F wird dasselbe einer Reinigungsstufe zugeführt, in welcher sich eine Mischung befindet, die eine ähnliche Zusammensetzung aufweist wie das Einsatzprodukt.

Im Fall der Reinigung eines bereits, beispielsweise destillativ, vorgereinigten Einsatzproduktes mit einem Reinheitsgrad >99% wird die flüssige Acrylsäure als Einsatzprodukt F in den Behälter T-5 geleitet, in welchem auch ein Teil des Kristallisats C-5 der fünften Stufe, der Rückstand R-7 und die partielle Schmelze S-7 gesammelt werden. Der Inhalt des Behälters T-5 dient als Vorlage für die sechste Reinigungsstufe. Dazu kommt ein Teil des geschmolzenen Kristallisats C-5 der fünften Stufe, falls eine vierte Stufe vor der fünften gefahren wird. Es ist zu beachten, dass in diesem Beispiel nicht immer alle Stufen hintereinander ablaufen, sondern dass z.B. die Stufen 5,6 und 7 öfters gefahren. Die Menge an unreinerer Acrylsäure wird z.B. im Behälter T-3 solange akkumuliert, bis eine volle Charge für den dynamischen Kristallisor erreicht ist. (Tab.3).

Die Pumpe P-5 pumpt den Inhalt des Behälters T-5 zum Kopf des Kristallisators K-1 und die Acrylsäure wird gleichmässig auf die einzelnen Rohre verteilt (Fig.1). An der Aussenseite der Rohre fliesst dabei gleichzeitig ein Wärmeübertragungsmittel. Auf der Innenseite der Rohre fliesst die Acrylsäure als Falldfilm oder als volle Rohrfüllung. Durch die Pumpe P-2 wird die unten am Kristallisor K-1 ausfliessende Acrylsäure wieder zum Kopf transportiert und auf die Rohre verteilt. Das Wärmeübertragungsmittel wird sodann rasch auf eine Temperatur abgekühlt, die je nach Stufe ungefähr 5 bis 20 Grad unterhalb des Erstarrungspunktes der Acrylsäure liegen kann. Die Acrylsäure beginnt in der Folge auf der Innenseite der Rohre als Kristallschicht auszukristallisieren. Die dabei anfallende Wärme wird durch die Kristallschicht und das an den Aussenwänden fließende Wärmeübertragungsmittel abtransportiert. Das Wärmeübertragungsmittel wird in der Folge langsam und kontinuierlich weiter abgekühlt. Bei Erreichen einer bestimmten Kristallschichtdicke wird die Pumpe P-2 gestoppt und der Rückstand R-6 in den Behälter T-4 abgelassen.

Als nächster Schritt beginnt die sogenannte "Schwitzphase". Die Temperatur des Wärmeübertragungsmittels wird zu diesem Zweck soweit erhöht, bis die Kristallschicht partiell zu schmelzen beginnt. Dabei werden die auf der Oberfläche haftenden und in der Kristallschicht eingeschlossenen Verunreinigungen teilweise geschmolzen resp. herausgelöst. Die während der Schwitzphase der sechsten Stufe gebildete partielle Schmelze S-6 wird in den Behälter T-4 geleitet.

Das Kristallinat C-6 wird nun abgeschmolzen und unmittelbar in der siebten Reinigungsstufe eingesetzt. Im Unterschied zur sechsten Stufe wird in der siebten Reinigungsstufe also kein neues Material zugegeben. Man spricht deshalb auch von einer "Halbstufe". Es folgt ein weiterer Kristallisations-/Schmelzyklus, wobei der Rückstand R-7 und die partielle Schmelze S-7 in den Behälter T-5 geleitet werden. Das Kristallinat C-7 verlässt den Reinigungskreislauf als Reinprodukt und wird im Behälter T-6 bis zum Abtransport zwischengelagert.

In der fünften Reinigungsstufe wird der Inhalt des Behälters T-4 in den Kristallisator K-1 gepumpt, in welchem sich eventuell noch das geschmolzene Kristallinat C-4 der vierten Stufe befindet. Der Inhalt des Behälters T-4 setzt sich zusammen aus dem Rückstand R-6, der partiellen Schmelze S-6 und eines Teils des Kristallinats C-4 der vorangegangenen Sequenz.

Der Rückstand R-5 und die partielle Schmelze S-5 der fünften Stufe werden in den Behälter T-3 geleitet. Ein Teil des geschmolzenen Kristallinats C-5 gelangt in den Behälter T-5, währenddem der andere Teil des Kristallinats C-5 zusammen mit dem Inhalt des Behälters T-5 der vorangegangenen Sequenz und frischem Einsatzprodukt F als Vorlage für die sechste Reinigungsstufe dient.

Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, die Kristallinate C-4, C-5 der Stufen vier und fünf jeweils aufzuteilen und teilweise in den Behälter, der die nächst höhere Stufe speist, einzuleiten. Dadurch wird ein Ausgleich der Konzentrationen und der Massenverhältnisse bewirkt, sodass der sechsten Stufe immer die gleichen Mengen an frischem Einsatzprodukt F zudosiert werden können, was die Automatisierung des Prozesses begünstigt. Ausserdem bleibt die Produktqualität der den Reinigungsprozess verlassenden Acrylsäure konstant.

Die Stufen 3 und 4 werden wie die Stufen 6 und 7 unmittelbar hintereinander gefahren, d.h. die vierte Stufe ist in diesem Beispiel wie Stufe 7 eine sogenannte Halbstufe, welcher kein neues Material zugeführt wird. In diesen Halbstufen wird also lediglich das Kristallinat der jeweils vorangegangenen Stufe eingesetzt. Als Vorlage für die dritte Stufe dient der Inhalt des Behälters T-3, in welchen die Rückstände R-4, R-5 und die partiellen Schmelzen S-3, S-4, S-5 und das Kristallinat C-2 der zweiten Stufe gesammelt werden. Der Rückstand R-3 der dritten Stufe wird in den Behälter T-2 geleitet. Das Ausmass der Aufkonzentrierung des Verunreinigungsanteils in der dritten Stufe hängt von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung desselben ab.

In der Stufe 2 wird die Acrylsäure vorzugsweise durch die statische Kristallisation gereinigt. Als Vorlage dient der Inhalt des Behälters T-2, welcher das geschmolzene Kristallinat C-1 sowie den Rückstand R-3 der dynamischen Kristallisation und der zweite Teil der partiellen Schmelze S-2 des statischen Kristallisators K-2 enthält. Die Trenneffizienz im statischen Kristallisator K-2 kann erhöht werden, wenn die partielle Schmelze S-2 in zwei Teile aufgeteilt wird. Der erste Teil, welcher eine grössere Konzentration an Verunreinigungen enthält, wird vorzugsweise in den Behälter T-1 der niedrigeren, ersten Stufe geleitet, der zweite Teil in den Behälter T-2 der Stufe 2. Der Inhalt des Behälters T-2 wird in den statischen Kristallisator K-2 gepumpt. Im statischen Kristallisator K-2 kristallisiert ein Teil der Acrylsäure an den Wärmetauscherplatten, welche in die Schmelze eintauchen. Nach einer bestimmten Zeit wird die nicht kristallisierte Schmelze als Rückstand R-2 in den Behälter T-1 transferiert. Der erste Teil der partiellen Schmelze S-2 wird ebenfalls dem Behälter T-1, der zweite Teil dem Behälter T-2 zugeführt.

Auf der ersten Stufe wird der Inhalt des Behälters T-1 aufgearbeitet. Der Rückstand R-1 verlässt dabei den Kreislauf, währenddem die partielle Schmelze S-1 in den Behälter T-1 und das Kristallinat in den Behälter T-2 geleitet wird.

Gemäss Flussdiagramm (Fig.3) ergibt sich also ein gegenläufiger Materialfluss, wobei der Reinheitsgrad der Acrylsäure von links nach rechts zunimmt. Die einzelnen Reinigungsstufen werden dabei in einer Sequenz immer von unten nach oben durchlaufen, d.h. vom weniger reinen zum reineren Produkt. Die Rückstände, die partiellen Schmelzen und eventuell abgeschmolzenes Kristallinat der einzelnen Stufen werden in den Behältern T-1 bis T-5 zwischengelagert und in einer nachfolgenden Sequenz wieder eingesetzt. Das Kristallinat C-3 bis C-6 verbleibt bis auf den Teil, der zwecks Ausgleich der Massenverhältnisse und Konzentrationen abgeschmolzen wird, immer im Kristallisator K-1 und wird in einer nächst höheren Stufe allein (Stufe 4 und 7) oder zusammen mit zwischengelagerter Acrylsäure aus einer oder mehreren vorangegangenen Sequenzen nochmals einem Kristallisation/Schmelzyklus unterworfen. Im statischen Kristallisator K-2 wird das Kristallinat C-1 und C-2 nach dem Schmelzen in die Behälter T-2 resp. T-3 transferiert.

Soll mit dem beschriebenen Verfahren ein Einsatzprodukt mit einem höheren Anteil an Verunreinigungen gereinigt werden, so wird das Einsatzprodukt in einen Behälter geleitet, dessen Inhalt eine Zusammensetzung

aufweist, die etwa derjenigen des Einsatzproduktes entspricht.

Das Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure bei Einsatz eines Suspensionskristallisators läuft im Prinzip gleich wie oben beschrieben ab. Bei der Verwendung der Reinigungsvorrichtung gemäss Fig.2 können jedoch eine geringere Anzahl von Stufen, z.B. vier Stufen, vorgesehen werden. Das Einsatzprodukt F wird in den Behälter T-3 geleitet und dann mittels der Pumpe P-3 in den Suspensionskristallisator K-3 befördert. Im Suspensionskristallisator K-3 beginnt dann die Acrylsäure auszukristallisieren (Stufe 3). Nach einer bestimmten Zeit wird der Vorgang abgebrochen und die Kristalle in der Trennvorrichtung V von der Mutterlauge getrennt. Die abfiltrierten Kristalle werden sodann geschmolzen, und die Schmelze wird im Behälter T-4 zwischengelagert. Die Mutterlauge wird in den Behälter T-2 geleitet, dessen Inhalt vom statischen Kristallisator z.B. in zwei Stufen gereinigt wird. Die Stufe 3 wird so oft gefahren, bis genügend Material für die vierte Stufe vorhanden ist. Das Kristallisat der vierten Stufe kann sodann den Reinigungsprozess verlassen, und der Rückstand dieser Stufe wird in den Behälter T-3 geleitet, in welchen ebenfalls die durch die statische Kristallisation gereinigte Acrylsäure transferiert wird.

Nachfolgend sollen nun Beispiele der Reinigung von Acrylsäure mittels des Verfahrens dargestellt werden.

Beispiel 1:

Einsatzprodukt ist vorgereinigte Acrylsäure mit einem Produktgehalt von 99.67%. Die Reinigung der Acrylsäure erfolgt gemäss Flussschema der Fig.3. Die gewichtsmässigen Anteile der Verunreinigungen im Einsatzprodukt, im gereinigten Produkt und im Rückstand können Tabelle 1 entnommen werden. Der Verunreinigungsanteil an der Schnittstelle zwischen dynamischer und statischer Kristallisation beträgt etwa 12 bis 15%.

	Einsatzprodukt [%]	Produkt [%]	Rückstand [%]
Acrylsäure	99.628	99.938	62.79
Essigsäure	0.223	0.038	22.21
Propionsäure	0.028	0.006	2.64
Dimer	0.009	0.001	0.96
Aldehyde	0.025	0.000	3.00
Wasser	0.057	0.017	4.81
Phenothiazin	0.030	0.000	3.59
Tabelle 1: Zusammensetzung des Einsatzproduktes, des Produktes und des Rückstandes			

Aus der Tabelle 2 sind die Anfangstemperatur T_s und die Endtemperatur T_e des Wärmeübertragungsmittels während der Schwitz- und der Kristallisationsphase ersichtlich. In den angegebenen Zeitintervallen Δt wird das Wärmeübertragungsmittel von der Anfangstemperatur T_s gleichmässig auf die Endtemperatur T_e abgekühlt. Im statischen Kristallisator K-2 wird das Wärmeübertragungsmittel am Beginn der Abkühlungsphase vorzeitig 1 Stunde auf der Anfangstemperatur belassen, um ein zu schnelles Auskristallisieren zu verhindern. Dies ist zweckmässig, weil damit die Bildung von ungünstigen Kristallformen, z.B. dendritische Kristalle, verhindert werden kann. Am Ende der Abkühlungsphase wird das Wärmeübertragungsmittel vorzugsweise zwischen 2 und 3 Stunden bei der Endtemperatur T_e belassen. Zum Abschmelzen des Kristallisats wird das Wärmeübertragungsmittel jeweils auf ungefähr 35 °C aufgewärmt. Die Schmelzphase dauert im statischen Kristallisator jeweils ca. eine Stunde und im Fallfilmkristallisator ca. 15 Minuten.

Der Erstarrungspunkt der Acrylsäure steigt von 5 °C in Stufe 3 auf 13 °C in Stufe 7 an. Die Ausbeute von Acrylsäure mit einem Reinheitsgrad >99.9% beträgt 99.5% bezogen auf das Einsatzprodukt. Der Rückstand enthält lediglich noch einen Anteil von 62.8% Acrylsäure.

Stufe	Schwitzphase			Kristallisationsphase		
	T_s	T_o	$\Delta t[\text{min}^{-1}]$	T_s	T_o	$\Delta t[\text{min}^{-1}]$
1	0	10	120	-15	-30	420
2	0	10	120	0	-15	360
3	-5	5	20	-5	-25	70
4	0	13	20	0	-25	50
5	7	18	20	3	-22	60
6	12	15	20	4	-20	50
7	15	16	15	5	-10	25

Tabelle 2: Temperatur des Wärmeübertragungsmittels während der Schwitz- und des Kristallisationsphase

Zur Reinigung der Acrylsäure hat sich im dynamischen Kristallisator folgende Stufensequenz als vorteilhaft ergeben:

	dynamischer Kristallisator	statischer Kristallisator	
Beginn	3,4,5,6,7	1	Totale Durchlaufzeit: ca. 21 Stunden
	6,7		
	5,6,7		
	6,7	2	
	5,6,7		
	6,7		
Beginn	3,4,5,6,7	1	
		

Tabelle 3: Sequenz des Reinigungsstufen

Beispiel 2:

Einsatzprodukt ist vorgereinigte Acrylsäure mit einem Produktgehalt von 97.8%. Die Reinigung der Acrylsäure erfolgt gemäss Flussschema der Fig.4. Die Unterschiede zum Verfahren gemäss Fig.3 sind wie folgt: Wegen der geringeren Reinheit des Einsatzproduktes wird dasselbe der Stufe 5 zugeleitet, deren Inhalt ungefähr die Zusammensetzung des Einsatzproduktes aufweist. Aufgrund der unterschiedlichen Ausgangskonzentration ergeben sich unterschiedliche Massenverhältnisse, sodass die Stufe 4 als Vollstufe gefahren werden kann, d.h. es wird im Unterschied zum 1. Beispiel ein zusätzlicher Behälter T-4 für die vierte Stufe eingesetzt.

Die gewichtsmässigen Anteile der Verunreinigungen im Einsatzprodukt, im gereinigten Produkt und im Rückstand können Tabelle 1 entnommen werden.

	Einsatzprodukt [%]	Produkt [%]	Rückstand [%]
Acrylsäure	97.771	> 99.933	52.2
Essigsäure	0.250	0.018	5.14
Propionsäure	0.021	0.005	0.36
Dimer	0.7	0.027	14.88
Aldehyde	0.028	0.000	0.62
Wasser	1.2	0.017	26.14
Phenothiazin	0.03	0.000	0.66
Tabelle 4: Zusammensetzung des Einsatzproduktes, des Produktes und des Rückstandes			

Die Anfangstemperaturen T_s und die Endtemperaturen T_e des Wärmeübertragungsmittels während der Schwitz- und der Kristallisationsphase sowie die einzelnen Zeitintervalle Δt , während welchen das Wärmeübertragungsmittel von der Anfangstemperatur T_s auf die Endtemperatur T_e abgekühlt wird, stimmen im wesentlichen mit denjenigen des Beispiels 1 überein.

Zur Reinigung der Acrylsäure hat sich im dynamischen Kristallisator folgende Stufensequenz als vorteilhaft ergeben:

	dynamischer Kristallisator	statischer Kristallisator	
Beginn	3,4,5,6,7	1	Total Durchlaufzeit: ca. 28 Stunden
	5,6,7		
	4,5,6,7		
	5,6,7	2	
	4,5,6,7		
	5,6,7		
Beginn	3,4,5,6,7	1	
		
Tabelle 5: Sequenz der Reinigungsstufen			

Patentansprüche

- Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure mittels fraktionierter Kristallisation, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylsäure durch eine Kombination von dynamischer und statischer Kristallisation in mehreren Stufen gereinigt wird, wobei der Rückstand der dynamischen Kristallisation durch die statische Kristallisation weiter gereinigt wird und die dabei gewonnene Acrylsäure wieder der dynamischen Kristallisation zugeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylsäure mit einem gewichtsmässigen Verunreinigungsanteil bis etwa 20%, vorzugsweise bis etwa 10% einer Stufe der dynamischen Kristallisation zugeführt und die Acrylsäure in zwei oder mehreren Stufen mittels Kristallisations-/Schmelzyklen im dynamischen Kristallisator gereinigt wird, wobei das Kristallisat der höchsten Stufe den Reinigungsprozess verlässt, in der untersten Stufe der dynamischen Kristallisation die Verunreinigungen im Rückstand bis auf etwa 30%, vorzugsweise auf 10% bis 25%, angereichert werden, wobei dieser Rückstand als Vorlage für die statische Kristallisation dient, in welcher der Rückstand in wenigstens einer Stufe gereinigt wird, wodurch die Verunreinigungen im Rückstand, welcher den Reinigungsprozess verlässt, bis auf ungefähr

- 50 Gewichtsprozent angereichert werden können, und das gewonnene Kristallinat der höchsten Stufe der statischen Kristallisation wieder der dynamischen Kristallisation zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der dynamischen Kristallisation der Rückstand und die partielle Schmelze einer bestimmten Stufe jeweils in einer niedrigeren Stufe der dynamischen Kristallisation einer folgenden Sequenz nochmals gereinigt werden und die partielle Schmelze der niedrigsten Stufe der dynamischen Kristallisation in derselben Stufe noch einmal gereinigt wird.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die statische und die dynamische Kristallisation gleichzeitig nebeneinander ablaufen.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die partielle Schmelze der höchsten Stufe der statischen Kristallisation in zwei Teile unterteilt wird, wobei der erste Teil in der nächstniedrigeren Stufe und der zweite Teil in derselben Stufe einer nachfolgenden Sequenz gereinigt werden.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der statischen Kristallisation das Wärmeübertragungsmittel in der Kristallisationsphase während etwa einer Stunde bei der Starttemperatur von etwa 0 Grad bis -15 Grad belassen und dann während etwa 5 bis 6 Stunden auf die Endtemperatur von etwa -30 Grad bis -15 Grad Celsius abgekühlt wird.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der höchsten Stufe der dynamischen Kristallisation lediglich das Kristallinat aus der vorhergehenden Stufe eingesetzt wird.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung von Acrylsäure mittels statischer Kristallisation in zwei Stufen erfolgt.
 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die partielle Schmelze der ersten Stufe in der ersten Stufe und das entsprechende Kristallinat in der zweiten Stufe einer nachfolgenden Sequenz nochmals gereinigt wird.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die dynamische Kristallisation vom Typ Fallfilm oder vordurchströmtes Rohr eingesetzt wird.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erreichung eines Reinheitsgrades >99.9% die Acrylsäure mittels dynamischer Kristallisation in 5 Stufen gereinigt wird.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer weiteren Stufe der dynamischen Kristallisation kein neues Material zugesetzt wird, d.h. dass diese als Halbstufe gefahren wird.
 13. Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure mittels fraktionierter Kristallisation, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylsäure durch eine Kombination von Suspensionskristallisation und statischer Kristallisation in mehreren Stufen gereinigt wird, wobei der Rückstand der Suspensionskristallisation durch die statische Kristallisation weiter gereinigt wird und die dabei gewonnene Acrylsäure wieder der Suspensionskristallisation zugeführt wird.
 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylsäure mit einem gewichtsmässigen Verunreinigungsanteil bis 20%, vorzugsweise bis etwa 10% einer Stufe der Suspensionskristallisation zugeführt und die Acrylsäure in einer oder mehreren Stufen mittels Kristallisations-/Schmelzyklen gereinigt wird, wobei das Kristallinat der höchsten Stufe den Reinigungsprozess verlässt, in der untersten Stufe der Suspensionskristallisation die Verunreinigungen im Rückstand bis auf etwa 30%, vorzugsweise 10 bis 25%, angereichert werden, wobei dieser Rückstand als Vorlage für die statische Kristallisation dient, in welcher der Rückstand in wenigstens einer Stufe gereinigt wird, wodurch die Verunreinigungen im Rückstand, welcher den Reinigungsprozess verlässt, bis auf ungefähr 50 Gewichtsprozent angereichert werden können, und das gewonnene Kristallinat der höchsten Stufe der statischen Kristallisation wieder der dynamischen Kristallisation zugeführt wird.
 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass im dynamischen Kristallisationsverfahren das Wärmeübertragungsmittel während der Kristallisationsphase je nach Reinheit der Schmelze von etwa +5 bis -5°C auf etwa -10 bis -25°C abgekühlt und während der Schmelzphase auf bis

zu ungefähr 18°C erwärmt wird.

- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Abschmelzen der an den Kühlflächen des statischen Kristallisators gebildeten Kristallschicht und Ablassen dieser Schmelze in einen Behälter der Kristallisator gekühlt und die an den Kühlflächen noch anhaftende Schmelze zu einer stabilen Kristallschicht auskristallisiert wird, bevor der Kristallisator mit einer neuen Charge gefüllt wird.
17. Acrylsäure gereinigt nach einem der Ansprüche 1 bis 16.
- 10 18. Vorrichtung zur Reinigung von Acrylsäure mittels fraktionierter Kristallisation, gekennzeichnet durch wenigstens einen statischen Kristallisator und einen dynamischen Kristallisator, welche in Serie geschaltet sind, wobei der statische Kristallisator zur Reinigung des Rückstandes der dynamischen Kristallisation vorgesehen ist, Behälter zur Zwischenlagerung von Acrylsäurefraktionen, sowie Pumpen und Röhren für den Transport der Acrylsäure von den Behältern zu den Kristallisatoren und umgekehrt.
- 15 19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass ein statischer Kristallisator, ein dynamischer Kristallisator und fünf oder sechs Behälter zur Zwischenlagerung der Acrylsäure vorgesehen sind.
- 20 20. Vorrichtung zur Reinigung von Acrylsäure mittels fraktionierter Kristallisation, gekennzeichnet durch wenigstens einen statischen Kristallisator und einen Suspensionskristallisator, welche in Serie geschaltet sind, wobei der statische Kristallisator zur Reinigung des Rückstandes der Suspensionskristallisation vorgesehen ist, Behälter zur Zwischenlagerung von Acrylsäurefraktionen, sowie Pumpen und Röhren für den Transport der Acrylsäure von den Behältern zu den Kristallisatoren und umgekehrt.
- 25 21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein statischer Kristallisator, ein dynamischer Kristallisator und wenigstens vier Behälter zur Zwischenlagerung der Acrylsäure vorgesehen sind.

30

35

40

45

50

55

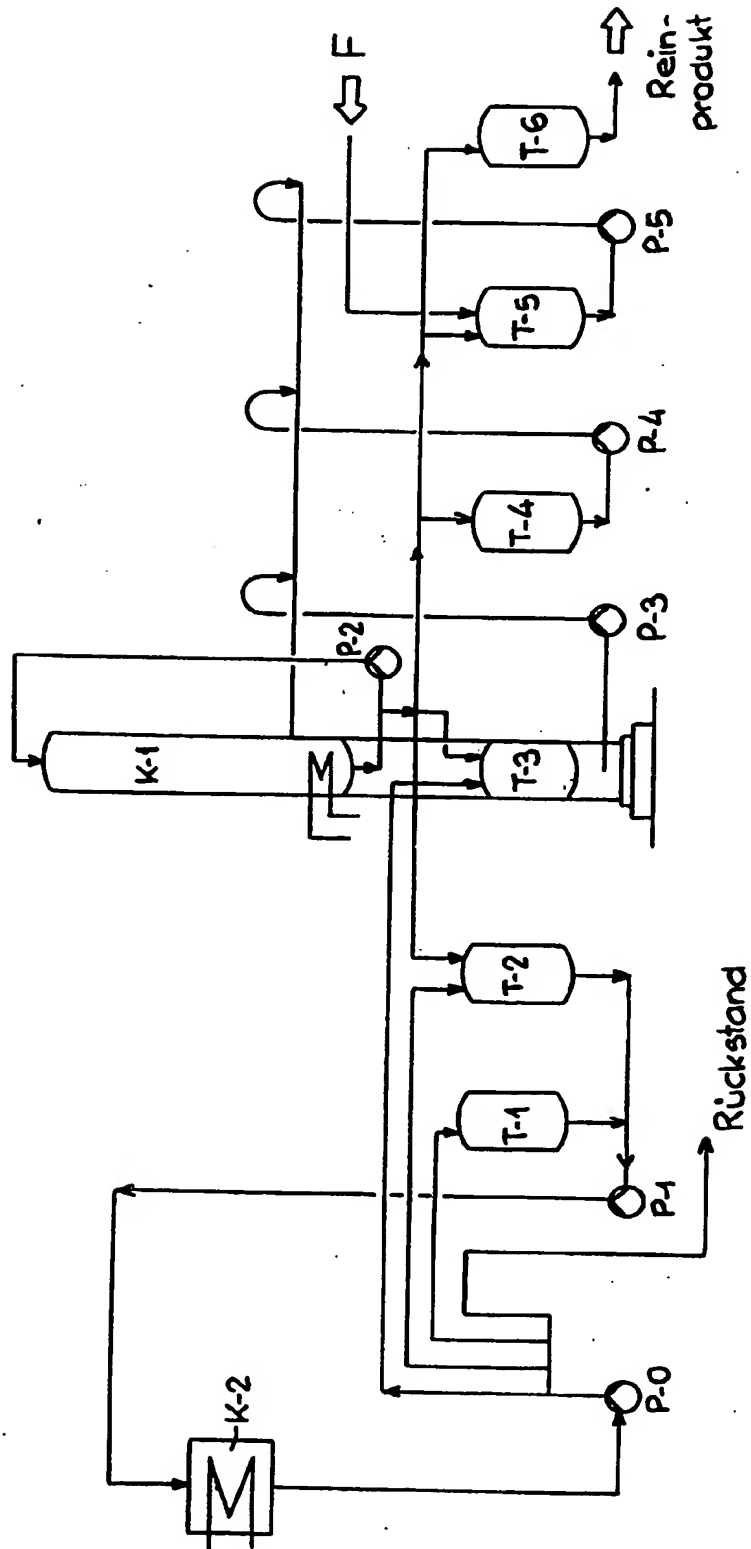


Fig. 1

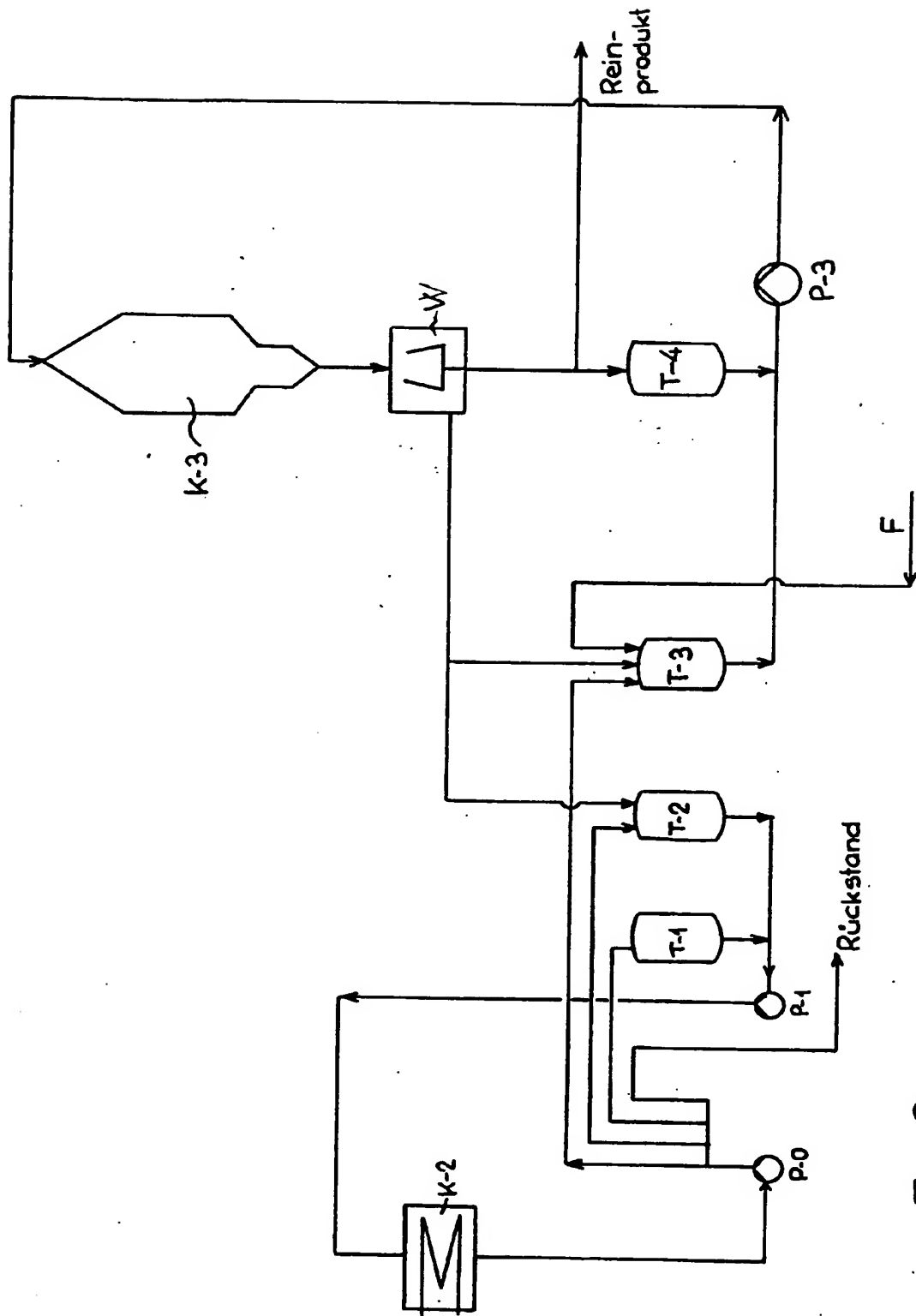


Fig. 2

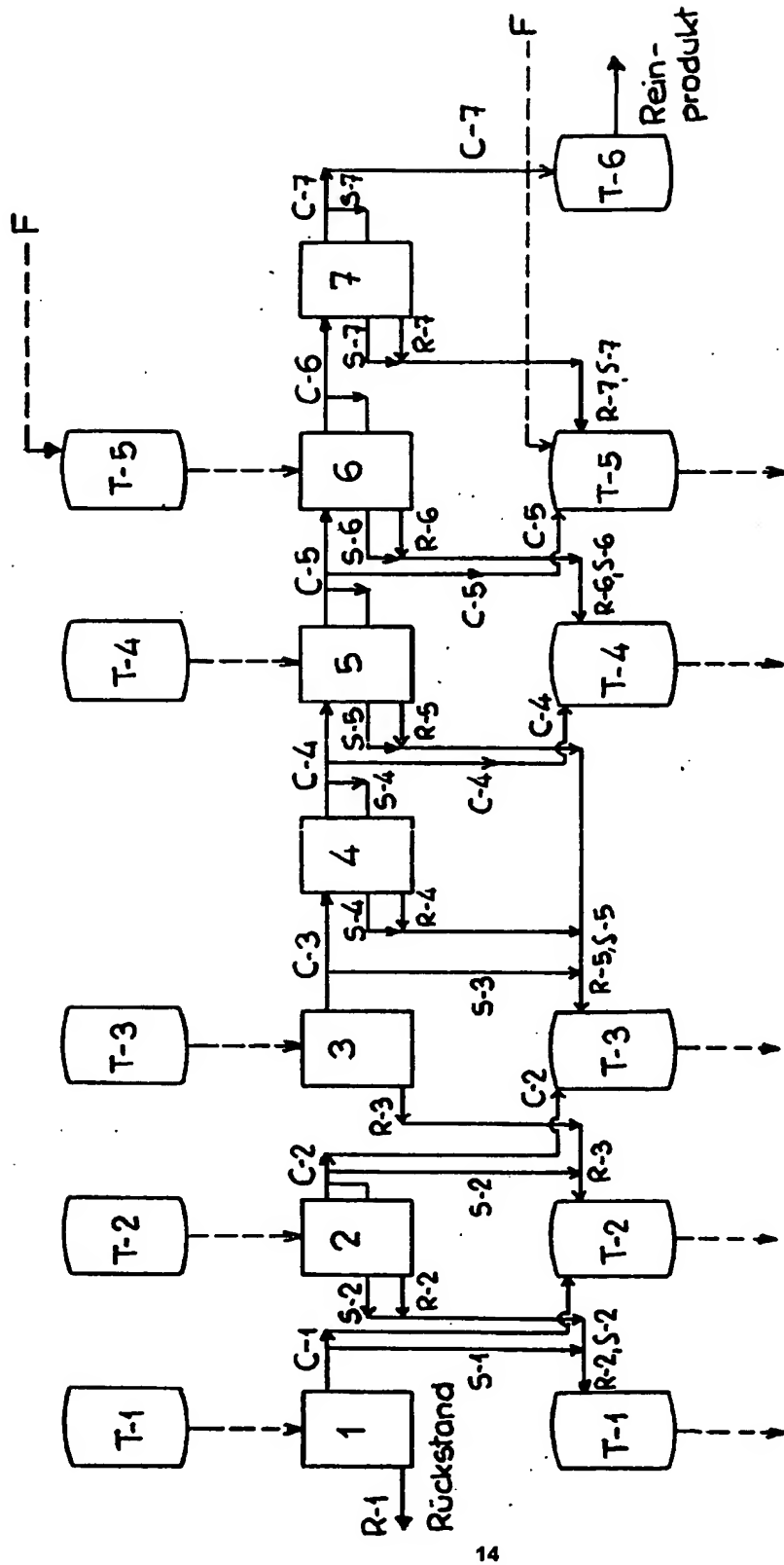


Fig. 3

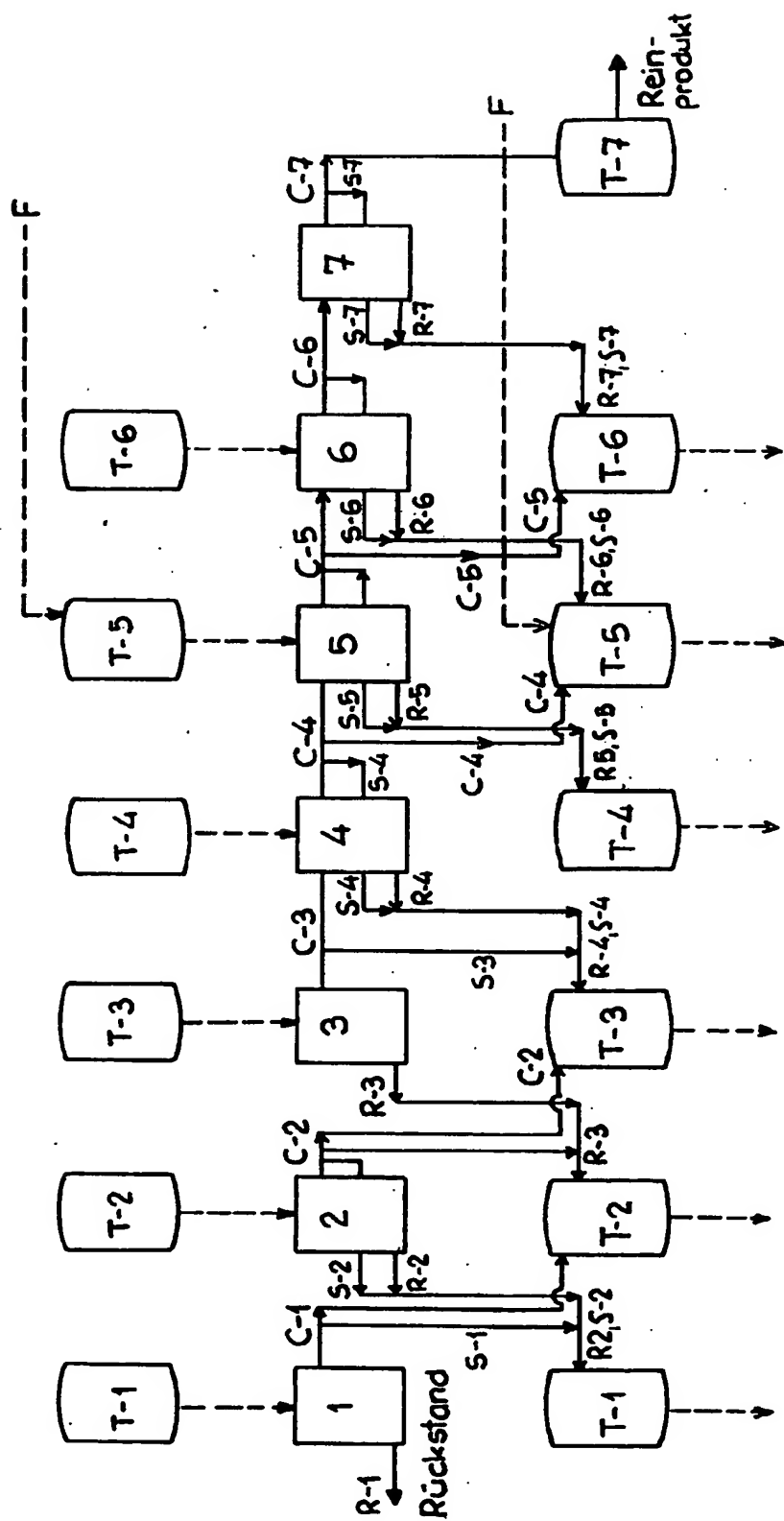


Fig. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0158

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	DE-A-26 06 364 (BASF AG) * Seite 5, Zeile 18 * * Seite 6, Zeile 17 - Zeile 24 * * Seite 7, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 20 * * Ansprüche 1-5 * * Abbildung 1 *	1, 3, 10, 14, 18	C07C57/04 C07C51/43 B01D9/00
Y	US-A-3 050 952 (MARWIL) * Spalte 3, Zeile 16 - Spalte 4, Zeile 10 * * Ansprüche 1, 2 * * Abbildung 1 *	1, 3, 10, 14, 18	
Y	FR-A-1 079 676 (ICI) * Seite 2, Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 50 * * Anspruch 1 * * Abbildung 1 *	1, 3, 10, 14, 18	
Y	DE-A-16 20 756 (VICKERS-ZIMMER AG) * Seite 4, Zeile 26 - Seite 5, Zeile 33 * * Ansprüche 1, 4 *	1, 3, 10, 14, 18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C07C B01D
A	US-A-2 868 830 (WEEDMAN) * Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 53 * * Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 5 * * Spalte 5, Zeile 30 - Spalte 6, Zeile 26 * * Spalte 7, Zeile 27 - Zeile 39 * * Ansprüche 1, 10 * * Abbildung 1 *	1, 18	
A	US-A-2 885 431 (TARR) * Anspruch 1 * * Abbildung 1 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Juni 1994	Prüfer Klag, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1500 (01.12.1994) (POM/CD)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.